WO 2005/102256

PCT/EP2005/051898

UU1871 20

IAPZORETURGITTO 31 MAR 2006

TRANSPARENTE KOSMETISCHE FORMULIERUNG AUF MIKROEMULSIONSBASIS ENTHALTEND EINE AL PHA-HYDROXYCARBONSÄURE.

Die Erfindung betrifft eine klare, kosmetische und dermatologische Formulierung auf Emulsionsbasis mit reduzierter Klebrigkeit und Fließgrenze.

5

Vor allem aus ästhetischen Gründen werden transparente und transluzente Produkte von vielen Verbrauchern bevorzugt. Transparente Formulierungen kommen so z. B. häufig als Deo oder Antitranspirant (AT) zum Einsatz. Diese lassen sich heutzutage durch folgende Technologien realisieren:

10

- 1. wässrig-alkoholische Formulierungen
- 2. Wasser-in-Silikon-Emulsionen
- Mikro-Emulsionen

15 Die wässrig alkoholischen Deo- und AT-Formulierungen basieren zumeist auf Wasser und Alkohol als Medium, Deo- und Antitranspirantmittel als Wirkstoffe sowie Parfüm, Löslichkeitsvermittler und Verdicker (zumeist auf Kohlenhydratbasis) als zusätzliche Agenzien. Sie werden vom Verbraucher als frisch und kühlend empfunden, sind aber aleichzeitig mit einer ganzen Reihe an Nachteilen behaftet. So ist beispielsweise die 20 Applikation vor allem auf frisch rasierter Haut durch den Alkoholgehalt mit Unverträglichkeiten verbunden. Ein weiterer großer Nachteil ist die Tatsache, dass in derartige Systeme keine größeren Ölmengen eingearbeitet werden können. Durch den für eine hocheffektive Wirkleistung erforderlichen hohen Gehalt an Antitranspirantsalz verbleibt nach der Applikation auf der Haut ein weißer Rückstand, der vom Verbraucher 25 als überaus störend empfunden wird. Durch die technologisch bedingte Abwesenheit einer ausreichend großen Ölphase kann dieser allerdings nicht kaschiert werden. Darüber hinaus führt die Verwendung von Kohlenhydrat-Verdickern zu einer hohen Klebrigkeit des Produktes nach dem Verdunsten des Alkohols.

Wasser-in-Silikon-Emulsionen gehören zur Gruppe der Wasser-in-Öl-Emulsionen. Die Wasserphase, enthaltend Ethanol oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Propylen Glycol und wasserlösliche Wirkstoffe wie AT-Mittel und/oder Deowirker, nimmt etwa 75-90% der Formulierung ein. Die Ölphase besteht aus einem flüchtigem und einem nicht-flüchtigen Silikonöl sowie einem Silikonemulgator.

10

15

20

Die Transparenz von Wasser-in-Silikon-Emulsionen basiert auf Angleichung der Brechungsindices beider Phasen. Nachteilig ist, dass schon eine z.B. durch Verdunstung bedingte Abweichung der Indices um 0,0004 zu Eintrübungen führt. WO 98/32418 und WO 92/05767 beschreiben derartige Deo- bzw. AT-Formulierungen auf W/Si-Emulsionsbasis.

Ein Ansatz zur Lösung der geschilderten Nachteile ist durch kosmetisch ansprechende alkoholfreie und transparente Produkte möglich geworden, die auf so genannten Mikroemulsionen basieren. Diese haben den großen Vorteil, dass man auch größere Mengen an verschiedenen Ölen - mit all den beschriebenen positiven Effekten für den Verbraucher - stabil einarbeiten kann. Formulierungen dieser Art sind prinzipiell mittels Phaseninversionstemperatur-Technologie (PIT) oder Hochdruckhomogenisierung zugänglich. Die notwendige Stabilität des Emulgatorsystems gegenüber hohen Konzentrationen an Antitranspirantsalzen stellt jedoch hohe Anforderungen an die Formulierungskunst des Produktentwicklers.

WO 9628132 und WO 9815255 beschreiben derartige Mikroemulsionen. Die Offenbarung dieser Druckschriften sind hiermit explizit Bestandteil der vorliegenden Erfindung. Nachteilig ist jedoch auch bei diesen Formulierungen ein mitunter durch den Verdicker bedingtes klebriges Hautgefühl und eine fehlende Fließgrenze der Mikroemulsion.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine kosmetische Zubereitung bereit zu stellen, die den Stand der Technik bereichert und deren Nachteile vermeiden hilft.

Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine kosmetische und/oder dermatologische Formulierung bereit zu stellen, die transparent ist und sich durch eine minimierte Klebrigkeit auszeichnet. Insbesondere bestand die Aufgabe darin eine Deooder Antitranspirantformulierung bereit zu stellen, die transparent ist und keinerlei Eintrübung aufweist, die sich durch eine minimierte Klebrigkeit auszeichnet und die eine definierte Fließgrenze zur optimierten Ausbringung und Applikation besitzt.

Gelöst wird das Bündel an Aufgaben durch eine kosmetische Formulierung entsprechend Anspruch 1. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zubereitung. Des weiteren umfasst die Erfindung die Verwendung derartiger Zubereitungen.

15

20

25

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, dass durch Zusatz von mindestens einem Antitranspirantwirkstoff, mindestens einer gehydroxycarbonsäure, bevorzugt Mandelsäure, und einer Mikroemulsion, insbesondere vom Typ Öl in Wasser, die Bereitstellung einer transparenten Formulierung mit definierter Fließgrenze gelingt und somit die Bereitstellung einer transparenten und wenig klebrigen kosmetischen Antitranspirant- bzw. Deodorantzubereitung ermöglicht.

Durch die überraschend einfache Kombination von Antitranspirantwirkstoffen und Mandelsäure in O/W-Mikromeulsionen lassen sich transparente kosmetische Formulierungen herstellen, die verminderte bzw. keinerlei objektiv als auch subjektiv empfundene Klebrigkeit aufweisen.

Die Hydroxyphenylessigsäure oder auch Phenylglykolsäure mit der Formel  $H_5C_6$  –CH(OH) –COOH,  $C_8H_8O_3$ , ist bekannt unter dem Namen Mandelsäure. Die Mandelsäure ist gut löslich in Wasser, Alkohol, Ether u. 2-Propanol. Synthetisch erhält man die ( $\pm$ )-Mandelsäure aus Benzaldehyd und Blausäure über das  $\alpha$ -Hydroxynitril (Cyanohydrin) und dessen saure Hydrolyse entsprechend Abbildung 1:

# Abbildung 1: Herstellung Mandelsäure

Mittels einer α-Hydroxycarbonsäure, bevorzugt der Mandelsäure, läßt sich überraschenderweise eine AT- bzw. Deodorantzubereitung herstellen, die die geforderten Eigenschaften, wie Transparenz und geringe Klebrigkeit und darüber hinaus auch die Einstellung einer bestimmten Fließgrenze der Zubereitung ermöglicht. Des weiteren zieht die erfindungsgemäße Formulierung sehr schnell ohne Rückstände zu hinterlassen in die Haut ein.

Vorteilhaft basiert die erfindungsgemäße Zubereitung auf Mikroemulsionen, bevorzugt sind O/W-Mikroemulsionen, insbesondere Mikroemulsionsgelen wie sie in der WO 9815255 und WO 9628132 beansprucht werden, die darin getroffenen Offenbarungen gehören hiermit explizit zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung.

Die kosmetische Formulierung ist demnach bevorzugt auf Basis von Mikroemulsionsgelen, die a) auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser beruhen, welche umfassen

20

30

- eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
- enthaltend:
- einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
- einen oder mehrere polypropoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
  - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte O/W-Emulgatoren,
  - gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
  - einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
- erhältlich auf die Weise, dass ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und hemach auf Raumtemperatur abkühlt,
  - (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.
- Allerdings problematisch an den in der WO 9815255 und WO 9628132 beschriebenen

  Mikroemulsionen ist, dass eine definierte Fließgrenze nicht einstellbar war. Diese
  Aufgabe ist durch die vorliegende Erfindung gelöst worden.
  - In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca 1 µm bis ca. 50 µm. Solche "Makroemulsionen" sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchig weiß gefärbt und opak. Feinere "Makroemulsionen", deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10-1 µm bis ca. 1 µm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulich weiß gefärbt und undurchsichtig.

Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca.  $10^{-2} \, \mu m$ , ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10<sup>-2</sup> µm bis etwa 10<sup>-1</sup> µm. Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers. Die Viskosität dieser Mikroemulsionen kann mit Hilfe von Assoziativverdickern erhöht werden, so dass dann viskose Gele vorliegen.

Die erfindungsgemäße Zubereitung liegt weiterhin vorteilhaft als Gel vor und weist eine Fließgrenze auf, wodurch die Ausbringung und Applikation gegenüber den Zubereitungen aus dem Stand der Technik verbessert ist.

Als Emulgatoren werden neben den aus dem Stand der Technik bekannten insbesondere Fettalkoholethoxylate wie beispielsweise Polyethylenglycol(16)stearylether, Fettsäureethoxylate wie beispielsweise Polyethylenglycol(14)stearat, Polyethylenglycolglycerinfettsäureester wie beispielsweise Polyethylenglycol(15)glyceryllaurat sowie als W/O-Emulgator beispielsweise Glycerylmonostearate verwendet.

Die Ölphase besteht vorzugsweise aus Estern aus gesättigten und ungesättigten, verzweigten und unverzweigten Alkancarbonsäuren oder Alkoholen mit Kettenlängen von 12-25 C-Atomen, wie beispielsweise Octyldodecanol.

20

25

30

5

10

15

Die erfindungsgemäße Kombination aus AT-Wirkstoff, Mandelsäure und Mikroemulsion, bevorzugt die in der WO 9815255 und WO 9628132 offenbarten Mikroemulsionen, ermöglicht über einen einzigartigen Verdickungsmechanismus die Herstelltung einer transparenten kosmetischen Zubereitung. Der Anwender hat somit erstmalig eine wasserklare und dennoch überaus wirksame Zubereitung zur Hand. Die erfindungsgemäße Zubereitung ist in Gelform bequem zu applizieren und weist ein angenehmes Hautgefühl aufgrund der fehlenden Klebrigkeit auf.

Die Kombination aus α-Hydroxycarbonsäure, bevorzugt der Mandelsäure, einem Antitranspirant-Wirkstoff und/oder Deodorant-Wirkstoff und eine O/W-Mikroemulsion gemäß WO9815255 oder WO 9628132 ermöglichen die Herstellung einer transparenten AT- oder Deodorantzubereitung, die zudem eine geringe Klebrigkeit und eine bestimmte Fließgrenze aufweist.

Als Antitranspirantwirkstoff lassen sich vorteilhaft saure Aluminiumsalze in wässriger Lösung einarbeiten. Hierbei beziehen sich die beschriebenen Konzentrationsbereiche auf die so genannten Aktivgehalte der Antitranspirant-Komplexe: bei den Aluminium-Verbindungen auf wasserfreie Komplexe. Bevorzugt ist darüber hinaus auch der Einsatz von sog. aktivierten Aluminium-chlorohydraten.

Die nachfolgende Auflistung vorteilhaft einzusetzender Antitranspirant-Wirker soll in keiner Weise einschränkend sein:

Aluminium-Salze (der empirischen Summenformel [Al2(OH)mCln], wobei m+n=6):

- Aluminiumchlorhydrat [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl] x H<sub>2</sub>O
   Standard Al-Komplexe: Locron L, Locron LIC, Locron LIF (Clariant), Chlorhydrol (Reheis), ACH-303 (Summit), Aloxicoll L (Giulini).
   Aktivierte Al-Komplexe: Reach 501 (Reheis), Aloxicoll 51L
  - Aluminiumsesquichlorhydrat [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>] x H<sub>2</sub>O
- Standard Al-Komplexe: Aloxicoll 31L (Giulini), Westchlor 186 (Westwood Chemicals)
  Aktivierte Al-Komplexe: Reach 301 (Reheis)
  - Aluminiumdichlorhydrat [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] x H<sub>2</sub>O

Die Antitranspirant-Wirkstoffe werden in den erfindungsgemäßen Formulierungen in einer Menge von 1 bis 35 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew. %, eingesetzt.

Vorteilhaft können erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Desodorantien zugesetzt werden. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

- Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluss selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt. Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.
  - Alle für Desodorantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der DE 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Ilit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit,

Bentonit, Smectit, femer beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hdroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Famesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatriën-1-ol) sowie die in den DE 37 40 186, DE 39 38 140, DE 42 04 321, DE 42 29 707, DE 42 29 737, DE 42 37 081, DE 43 09 372, DE 43 24 219 beschriebenen wirksamen Agenzien. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

Die Menge der Desodorantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Als besonders vorteilhaft hat sich eine Kombination aus Mandelsäure und Aluminium

Chlorohydrat gezeigt, wobei das Verhältnis Aluminum Chlorohydrat zu Mandelsäure

15:1 bis 1:1, bevorzugt 12:1 bis 2:1, insbesondere 10:1 bis 2,5:1.

Aufgabe der vortiegenden Erfindung war es insbesondere die Sensorik der bekannten

AT- bzw. Deozubereitungen zu verbessern, wie sie beispielsweise in der WO 9628132

und WO 9815255 beschrieben werden.

20 Dazu wurden folgende Vergleichsversuche auf Basis einer Mikroemulsion erstellt.

Tabelle 1 zeigt den Vergleich verschiedener transparenter Fomulierungen in einem Sensorik-Research-Panel, bestehend aus 8 geschulten Prüfern. Dazu wurden die Proben in definierter Menge auf die Haut aufgetragen und anhand einer Bewertungsskala bewertet (1 = nicht klebrig; 10 = stark klebrig).

## 25 Tabelle 1

	erfindungsgemäßes Beispiel	Vergleichsbeispiele
	Mikroemulsion mit Mandelsäure	Mikroemulsion ohne Mandelsäure, mit mehr Verdicker
Einzugsvermögen in Sekunden	148	175
Klebrigkeit Skala von 1-10	1,8	2,8

# Rheologietest

5

25

Die Fließgrenze oder Fließpunkt ist eine Bezeichnung für die kleinste Schubspannung, oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält (DIN 1342-1: 1983-10). Die Bestimmung der Fließgrenze erfolgt durch Aufnahme einer Fließkurve (angelehnt an die DIN 53019: 1980-05; DIN 53214: 1982-02). Der erhaltene Wert hängt stark von der Zeitskala (Belastungsrate) ab, die der Messung zugrunde liegt. Dies ist unabhängig davon, ob die Messung mit einem schubspannungs- oder drehzahlgesteuerten Viskosimeter erfolgt. Kurze Zeitskalen (schnelle Belastungen) ergeben in der Regel höhere Werte für die Fließgrenze. Eine zu hohe Fließgrenze kann 10 Ursache von Verlaufstörungen sein. Andererseits lässt sich mit geeignet bemessener Fließgrenze die Neigung der flüssigen Formulierung zum Ablaufen unterdrücken. Die Messungen der Fließgrenzen wurden auf einem SR -2000 Rheometer der Firma Rheometric Scientific mit folgenden Vorgaben durchgeführt:

15 Die Temperatur wird mit einem Peltierelement auf 25°C konstant gehalten, vor dem Test wird eine Erholungszeit von 5 Minuten abgewartet. Mit einem koaxialen aus Kunststoff bestehendem Platte/Platte Messsystem mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Plattenabstand von 1 mm wird eine Schubspannungszeitrampe mit 40 Pa/min von 0 Pa bis 800 Pa ausgewählt. Zur Ermittlung der Fließgrenze wird die Viskosität logarithmisch über der linearen Schubspannung aufgetragen und das 20 Viskositätsmaximum, also die kritische Schubspannung, mit der dazugehörigen maximalen Viskosität angegeben. Formulierungen ohne Fließgrenze weisen kein Maximum auf.

Formulierungen mit Fließgrenzen neigen aufgrund ihrer strukturviskosen Eigenschaft weniger zum Auslauf und eignen sich somit zur leichteren Ausbringung und Applikation. Mit Hilfe der Schubspannungszeitrampe (40 Pa/min; 25°C) konnten folgende Maxima für die Fließkurven erfindungsgemäßer Zubereitungen festgestellt werden:

	Schubspannung (Pa)	Viskosität (Pas)
Mikroemulsion ohi	ne Kein Maximum	
Mandelsäure		
Mikroemulsion (0,7% PEG-15	0- 50	8.150
Distearat) mit 1,5% Mandelsäur	е	
Mikroemulsion (0,7% PEG-15	0- 111	96.230

Distearat) mit 2,0% Mandelsäure		
Mikroemulsion (1% PEG-150-	47	7.210
Distearat) mit 1,5% Mandelsäure		
Mikroemulsion (1% PEG-150-	117	77.690
Distearat) mit 2,0% Mandelsäure		

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Mikroemulsion mit Fließgrenze ist, dass durch die Fließgrenze das Auslaufen aus dem Applikator verhindert wird, da die Formulierung nicht ohne Scherung fließfähig ist.

5

10

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, UV-Filter, Antioxidantien, wasserlösliche Vitamine, Mineralstoffe, suspendierte Festkörperpartikel, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren oder Silikonderivate.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitung erfolgt indem Wasser- und Ölphase getrennt von einander auf 85°C erhitzt werden. Anschließend werden die Phasen unter Rühren (Blattrührer 200 U/min) vereint. Mandelsäure wird in Wasser gelöst, bei 30°C zur Emulsion gegeben und 30 min gerührt.
- Zur Applikation der Zubereitung lassen sich herkömmliche Packmittel für Deodorantien und/oder Antitransipirantien verwenden, z. B. Stiftdispenser, Geldispenser, Tuben und Roller.

In den Beispielen beziehen sich die Angaben in Gewichtsprozent auf die Gesamtmasse der Zubereitung.

# Beispiele

25

	1	2	3
Glyceryl Isostearate	2,6	2,5	2,5

Isoceteth-20	5	5	5
PEG-150 Distearat	1	1,5	0,7
Dicaprylyl Ether	5	5	5
Mandelic Acid	1,5	1,5	2
Aluminum Chlorohydrate	10	10	10
Perfuem	1	1	1
Butylene Glycol	3	•	3
Methylparaben	0,2	0,2	-
Wasser	70,7	73,3	70,8

15

20

25

## Patentansprüche

- Kosmetische Formulierung auf Basis einer Mikroemulsion umfassend mindestens einen Antitranspirant-Wirkstoff und/oder Deodorant-Wirkstoff sowie mindestens eine α-Hydroxycarbonsäure.
- 2. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroxycarbonsäure Mandelsäure gewählt wird.
- 3. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es eine O/W-Mikroemulsion ist.
- Kosmetische Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Mikroemulsionsgel ist.
  - Kosmetische Formulierung nach Anspruch 4 auf Basis von Mikroemulsionsgelen,
     a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen
    - eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
    - enthaltend:
    - einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
    - einen oder mehrere polypropoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
    - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte O/W-Emulgatoren,
  - gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
    - einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
    - erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und hernach auf Raumtemperatur abkühlt
- 30 (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen

untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.

- Formulierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Antitranspirant-Wirkstoff aus der Gruppe der Aluminium-Salze, bevorzugt Aluminium-Chlorohydrat und/oder aktiviertes Aluminium-Chlorohydrat gewählt wird.
  - Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis AT-Wirkstoff zu α-Hydroxycarbonsäure im Bereich 15:1 bis 1:1, bevorzugt 12:1 bis 2:1, insbesondere 10 : 1 bis 2,5:1, gewählt wird.
- 8. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Antitranspirant-Wirkstoff in einer Menge von 1 bis 35 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew. -%, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, eingesetzt wird.
- Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
   dass die α-Hydroxycarbonsäure, insbesondere Mandelsäure, in einer Menge von
   0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 8 Gew.% bezogen auf die
   Gesamtmasse der Formulierung, eingesetzt wird.
  - 10. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung eine definierte Fließgrenze aufweist.
- 20 11. Formulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung eine definierte Fließgrenze von 40 bis 120 Pa (mittels Schubspannungsze itrampe (40 Pa/min; 25°C)) aufweist.
  - 12. Verwendung einer kosmetischen Formulierung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Auftragung auf die menschliche Haut.
- 25 13. Verwendung einer kosmetischen Formulierung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11 als Antitranspirant und/oder Deodorant.
  - 14. Verwendung der Kombination aus α-Hydroxycarbonsäure, bevorzugt Mandelsäure, einem Antitranspirant-Wirkstoff und/oder Deodorant-Wirkstoff und einer O/W-Mikroemulsion zur Herstellung einer transparenten AT- oder Deodorantzubereitung.

15. Verwendung der Kombination aus einem Antitranspirant-Wirkstoff und/oder Deodorant-Wirkstoff sowie mindestens einer α-Hydroxycarbonsäure, bevorzugt Mandelsäure, zur Herstellung einer Mikroemulsion mit definierter Fließgrenze.

# INTERNA (IONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No PCT/EP2005/051898

		PCI/E	P2005/051898			
A. CLASSI IPC 7	IFICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/32 A61K7/38					
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC				
B. FIELDS	SEARCHED					
Minimum do   IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification A61K	on symbols)				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the	fields searched			
Į.	data base consulted during the international search (name of data ba	•	ms used)			
EPO-1n	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	<b>1</b>				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.			
X	EP 0 490 053 A (WELLA AKTIENGESEI (DE)) 17 June 1992 (1992-06-17)	LSCHAFT	1,3-5,9, 10,12,15			
	claim 1; example 16	·	10,12,13			
x	EP 1 092 415 A (BEIERSDORF		1,3,9,			
	AKTIENGESELLSCHAFT (DE))		10,12,15			
	18 April 2001 (2001-04-18) claim 1; examples 1,2		·			
X	US 6 180 117 B1 (BERTHIAUME MARIA	ANNE D ET	1 2 10			
1^	AL) 30 January 2001 (2001-01-30)	ANNE D E I	1,3,10, 12,15			
	claim 1; examples 40,45					
х	WO 00/44343 A (HENKEL		1,3,9,			
	KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN FOERSTER, THOMAS; CLAAS, MARC)	;	10,12,15			
	3 August 2000 (2000-08-03)	•				
•	claim 1; examples 1-9					
	-	-/				
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members ar	e listed in annex.			
° Special ca	alegories of clied documents :	"T" later document published after	the international filing date			
consid	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance or priority date and not in conflict with the application but clied to understand the principle or theory underlying the invention					
'E' earlier document but published on or after the international filing date  "X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to						
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "Y" document of particular relevance; the claimed invention control to the specified invention."						
O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  Cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled						
P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed he had but alter than the priority date but alter than the prio						
Date of the	Date of the actual completion of the international search  Date of malling of the international search report					
1	10 August 2005	25/08/2005				
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer				
	European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Diobol d. A					
1	Fax: (+31-70) 340-3016	Diebold, A				

Rest Available Copy

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inten	Application No
PCT/E	P2005/051898

	Way Book and the same and the s	PCT/EP2005	1 021020
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
ategory *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	F	Relevant to claim No.
X	EP 0 813 862 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE)) 29 December 1997 (1997-12-29) claim 1; examples 13-18		1,3,9, 10,15
	DE 195 09 079 A1 (BEIERSDORF AG (DE)) 19 September 1996 (1996-09-19) column 3, line 2 - line 57 column 10, line 1 - line 34 claim 1; examples 1-8		1–15
Ρ,Α	EP 1 500 388 A (BEIERSDORF AG (DE)) 26 January 2005 (2005-01-26) the whole document		1-15
A	GB 2 280 111 A (UNION CAMP CORPORATION (US)) 25 January 1995 (1995-01-25) the whole document		1-15
A	US 3 509 253 A (SAUL A. BABBIN) 28 April 1970 (1970-04-28) the whole document		1-15
·		×	

# I. RNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern I Application No
PCT/EP2005/051898

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family		Publication
cited in Search report		date		member(s)		date
EP 0490053	Α	17-06-1992	DE	4039063	A1	11-06-1992
			DE	59102434		08-09-1994
			EP	0490053		17-06-1992
	•		ES.	2042462		
					-	16-12-1993
			JP	4266811		22-09-1992
			US	5298240	Α	29-03-199
EP 1092415	Α	18-04-2001	DE	19949826	A1	19-04-2001
			EP	1092415		18-04-200
			JP	2001114639		24-04-200
US 6180117	B1	30-01-2001	US	5578298	Δ	26-11-1996
		00 01 2001	US	5683625	A	04-11-199
			DE			
				19518449		30-11-199!
			FR	2720401		01-12-199!
			GB	2289686		29-11-199
			JP	8059994	Α	05-03-199
WO 0044343	Α	03-08-2000	DE	19903717	A1	03-08-2006
			ΑT	296086	T	15-06-200!
			AU	4521800	Α	18-08-200
			. DE	50010396		30-06-200
			WO	0044343		03-08-200
			EP	1143926		17-10-200
EP 0813862	Α	29-12-1997	DE	19624051	Δ1	18-12-199
LI UUIUUUL	••	LJ 1L 1337	AT.	229794		15-01-200
			DE	59708980		
			EP			30-01-200
				0813862 	AZ 	29-12-199
DE 19509079	A1	19-09-1996	AT	227556	T	15-11-200
			DE	19629951		29-01-199
			DE	59609870	D1	19-12-200
1			WO	9628131		19-09-199
			WO	9628132		19-09-199
			EP	0814752		
						07-01-199
			EP	0814753		07-01-199
			ES	2185766		01-05-200
			JP	11501641		09-02-199
			JP	11501645		09-02-199
			US	6607733	B1	19-08-200
EP 1500388	Α	26-01-2005	DE	10332928	A1	03-02-200
			EP	1500388	A1	26-01-200
•			ÜS	2005048013		03-03-200
GB 2280111	A	25-01-1995	CA	2128063	A1	17-01-199
			~~~~			

inten **ktenzeichen** PCT/EP2005/051898

klassifizierung des anmeldungsgegenstandes PK 7 A61K7/32 A61K7/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7

Recherchlerte aber nicht zum Mindeslprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultlerte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezelchnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 490 053 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 17. Juni 1992 (1992-06-17) Anspruch 1; Beispiel 16	1,3-5,9, 10,12,15
X	EP 1 092 415 A (BEIERSDORF AKTIENGESELLSCHAFT (DE)) 18. April 2001 (2001-04-18) Anspruch 1; Beispiele 1,2	1,3,9, 10,12,15
X	US 6 180 117 B1 (BERTHIAUME MARIANNE D ET AL) 30. Januar 2001 (2001-01-30) Anspruch 1; Beispiele 40,45	1,3,10, 12,15
χ	WO 00/44343 A (HENKEL - KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; FOERSTER, THOMAS; CLAAS, MARC) 3. August 2000 (2000-08-03) Anspruch 1; Beispiele 1-9	1,3,9, 10,12,15
	-/	

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
	entnehmen

- Siehe Anhang Patentfamilie
- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine m\u00fcndliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Ma\u00dfnahmen bezieht
   'P' Ver\u00f6ffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Priorit\u00e4tsdatum ver\u00f6ffentlicht worden ist
- 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erlindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

## 10. August 2005

25/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx, 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter Diebold, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)

Rest Available COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Biett 2) (Januar 2004)

Interi iles Aktenzeichen

PCT/EP2005/051898

Rest Available
CON

C (Fortcotz		PCT/EP2005/051898			
Categorie®	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Tei	le Betr. Anspruch Nr.			
X	EP 0 813 862 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE)) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) Anspruch 1; Beispiele 13-18	1,3,9, 10,15			
A	DE 195 09 079 A1 (BEIERSDORF AG (DE)) 19. September 1996 (1996-09-19) Spalte 3, Zeile 2 - Zeile 57 Spalte 10, Zeile 1 - Zeile 34 Anspruch 1; Beispiele 1-8	1-15			
P,A	EP 1 500 388 A (BEIERSDORF AG (DE)) 26. Januar 2005 (2005-01-26) das ganze Dokument	1-15			
Α	GB 2 280 111 A (UNION CAMP CORPORATION (US)) 25. Januar 1995 (1995-01-25) das ganze Dokument	1-15			
Α	US 3 509 253 A (SAUL A. BABBIN) 28. April 1970 (1970-04-28) das ganze Dokument	1-15			

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentramme gehören

Inter 25 Aktenzeichen
PCT/EP2005/051898

			7017 E1 20007 001030			
	Recherchenbericht artes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FP	0490053	Α	17-06-1992	DE	4039063 A1	11-06-1992
	0 130000	• •		DE	59102434 D1	08-09-1994
				EP	0490053 A1	17-06-1992
				ES.	2042462 T1	16-12-1993
			•	JP	4266811 A	22-09-1992
				US -	5298240 A	29-03-1994
					J230240 A	
FP	1092415	Α	18-04-2001	DE	19949826 A1	19-04-2001
	1072413	••	10 0 1 2001	EP	1092415 A2	18-04-2001
				JP	2001114639 A	24-04-2001
US	6180117	B1	30-01-2001	US	5578298 A	26-11-1996
•	, 010011,		••••	US	5683625 A	04-11-1997
				DE	19518449 A1	30-11-1995
				FR	2720401 A1	01-12-1995
				GB	2289686 A ,E	
			•	JP	8059994 A	05-03-1996
					00000000 A	05 05 1550
Ш	0044343	Α	03-08-2000	DE	19903717 A1	03-08-2000
W	7 0077373	71	00 00 2000	AT	296086 T	15-06-2005
				AU	4521800 A	18-08-2000
				DE	50010396 D1	30-06-2005
				WO	0044343 A1	03-08-2000
				EP	1143926 A1	17-10-2001
E	P 0813862	Α	29-12-1997	DE	19624051 A1	18-12-1997
-				AT	229794 T	15-01-2003
				DE	59708980 D1	30-01-2003
				EP	0813862 A2	29-12-1997
_	T 10500070		10 00 1006	AT	227556 T	15-11-2002
U	E 19509079	A1	19-09-1996	AT		29-01-1998
				DE	19629951 A1	19-12-2002
				DE	59609870 D1	
				WO	9628131 A2	19-09-1996
				MO	9628132 A2	19-09-1996
				EP	0814752 A2	07-01-1998
				EP	0814753 A2	07-01-1998
				ES	2185766 T3	01-05-2003
				JP	11501641 T	09-02-1999
				JP	11501645 T	09-02-1999
				US	6607733 B1	19-08-2003
-	P 1500388	Α	26-01-2005	DE	10332928 A1	03-02-2005
E	1 100000	М	20-01-2000	EP	1500388 A1	26-01-2005
				US	2005048013 A1	03-03-2005
- -	B 2280111	А	25-01-1995	CA	2128063 A1	17-01-1995
-						
U	IS 3509253	Α	28-04-1970	KEI	NE 	
_						